



AUSLEGESCHRIFT

1 202 920

Deutsche Kl.: 22 a - 1

Nummer: 1 202 920

Aktenzeichen: Z 9924 IV c/22 a

Anmeldetag: 18. Februar 1963

Auslegetag: 14. Oktober 1965

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung neuartiger, insbesondere als Grundstoff für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneter Farbstoffe.

Man kennt eine Reihe sehr farbintensiver und brillanter Farbbasen, die jedoch nur eine geringe Beständigkeit gegen Licht besitzen. Durch Umsetzung dieser basischen Farbstoffe mit sauren Farbstoffen erhält man Produkte, die in Wasser praktisch unlöslich sind. In der britischen Patentschrift 828 394 wird die Herstellung derartiger Farbstoffe für das Spiritus-Carbon-Verfahren, also für Vervielfältigungszwecke beschrieben. Diese Produkte sollen eine besonders hohe Löslichkeit in Äthylalkohol besitzen. Im Gegensatz dazu müssen Kugelschreiber-Farbpasten, die in Deutschland genormt sind, besonders hohe Echtheiten gegenüber Chemikalien und organischen Lösungsmitteln aufweisen, wobei aus Gründen der Fälschungssicherheit die Spiritusbeständigkeit, also die Unlöslichkeit in Äthylalkohol, eine der wichtigsten Eigenschaften darstellt.

Als Lösungsmittel für die Herstellung von Kugelschreiber-Farbpasten wird üblicherweise neben einigen Glykolen hauptsächlich Benzylalkohol verwendet.

Hieraus ergab sich das schwierige Problem, daß die zur Herstellung von Kugelschreiber-Farbpasten zum Einsatz gelangenden Farbstoffe in Benzylalkohol, also in einem Alkohol, eine sehr hohe Löslichkeit aufweisen, jedoch in einem anderen Alkohol, nämlich Spiritus, unlöslich sein sollen. Dieses Problem konnte ursprünglich nur durch die Verwendung der äußerst farbschwachen Kupferphthalocyaninbasen oder deren Ester gelöst werden, die jedoch alle den Nachteil zeigen, daß es sich bei ihnen nicht um einheitliche, reine Produkte handelt und daß sie sich nur zur Herstellung blauer Kugelschreiber-Farbpasten eignen. Um diesen Nachteil zu überwinden, hat man die Phthalocyanin-Farbstoffe mit Sulfonsäuregruppen versehen und diese sauren, nichtsubstantiven Farbstoffe mit bestimmten Farbbasen zu Salzen vereinigt, die den vielfältigen Anforderungen an Farbstoffen für Kugelschreiber-Farbpasten genügen sollen. Derartige Farbstoffe sind in der britischen Patentschrift 902 110 und in den USA.-Patentschriften 2 950 285 und 2 950 286 beschrieben. Es sind in diesen Patentschriften auch die vielfältigen Anforderungen angeführt, denen ein für Kugelschreiber-Farbpasten bestimmter Farbstoff entsprechen muß. Danach ist es durchaus verständlich, daß sich bisher nur einzelne wenige Farbstoffverbindungen als geeignet für Kugelschreiber-Farbpasten erwiesen haben. Das Bedürfnis für Farbstoffe der

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen

Anmelder:

Dr.-Ing. Bruno v. Zychlinski,
Mittenwald (Obb.), Innsbrucker Str. 35

Als Erfinder benannt:

Dr.-Ing. Bruno v. Zychlinski,
Horst Erb, Mittenwald (Obb.)

2

verschiedenen Farbnuancen ist deshalb keineswegs ausreichend gedeckt.

Der Erfindung liegt demnach die Herstellung von Farbstoffen besonders hoher Löslichkeit in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten organischen Lösungsmitteln, dabei jedoch äußerst geringer Löslichkeit in Wasser und niederen Alkoholen zugrunde, die eine möglichst große Skala von Farbtönen umfassen und dabei hohe Lichtechtheit mit hoher Beständigkeit gegenüber Chemikalien verbinden. Insbesondere bezweckt die Erfindung, die sehr farbintensiven und brillanten, jedoch lichtunechten Farbbasen durch chemische Anlagerungsreaktionen in einheitliche, gut reproduzierbare, neuartige Farbstoffe umzuwandeln, die neben einer hohen Löslichkeit in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten Lösungsmitteln eine hohe Lichtechtheit und einen besonders hohen Reinheitsgrad aufweisen. Ferner bezweckt die Erfindung die Schaffung eines chemischen Herstellungsverfahrens, das speziell dazu geeignet ist, die durch Umsetzung mit einem geeigneten Anlagerungsprodukt abgewandelten basischen Farbstoffe in besonders reiner Form zu erhalten.

Es wurde gefunden, daß sich diese Ziele erreichen lassen, wenn man die basischen Farbstoffe mit solchen sauren Farbstoffen umsetzt, die substantive Eigenschaften besitzen, wie sie in der Textilindustrie in sehr großer Auswahl zum Färben von Textilien zum Einsatz gelangen.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, die sich als Grundstoffe für Kugelschreiber-Farbpasten eignen, durch Umsetzung von Farbbasen mit Farbstoffsäuren zu

wasserschwerlöslichen Farbsalzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Farbstoffsäuren substantiv Farbstoffe verwendet werden, die mindestens eine Sulfosäure- und/oder Carboxylgruppe enthalten.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, Farbbasen mit mehreren basischen Gruppen und/oder Farbsäuren mit mehreren — SO_3H -Gruppen zu verwenden. Besonders günstige Ergebnisse zeigen sich bei Verwendung von Farbstoffsäuren, die mindestens eine — COOH -Gruppe enthalten.

Von besonderem technischem Interesse ist es, entweder eine als Zentralmolekül gewählte mehrbasische Farbsäure mit mehreren verschiedenen Farbbasen oder eine als Zentralmolekül gewählte mehrsaurige Farbbase mit mehreren verschiedenen Farbstoffen aufeinanderfolgend umzusetzen.

Hierdurch ist es möglich, verschiedene Farbnuancen gezielt herzustellen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird die Möglichkeit eröffnet, die bei weitem bedeutendste Farbstoffklasse, nämlich die der Azofarbstoffe, für die Kugelschreiber-Farbpasten nutzbar zu machen. Diese substantiven Farbstoffe lösen sich in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten Lösungsmitteln nur wenig oder praktisch überhaupt nicht. Es kommt hinzu, daß die als Textilfarbstoffe im Handel erhältlichen Präparate auf einen gewissen Standardtyp eingestellt sind, da sie mit entsprechenden Salzen, z. B. Kochsalz, Glaubersalz usw., auf eine gewisse Farbstärke gestellt werden. So enthalten viele markt-gängige Azofarbstoffe selbst in der Form der zugänglichen Höchstkonzentration nur etwa 50 bis 70% Farbstoff, der Rest ist Stellmittel. Da jedoch schon die geringsten Verunreinigungen die Farbstoffe für die Verwendung für Kugelschreiber-Farbpasten unbrauchbar machen, müßte man die freien Farbstoffe dieser substantiven, sauren Farbstoffe zum Einsatz bringen. Auch diese besitzen jedoch nur eine geringe bzw. praktisch keine Löslichkeit in den für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten Lösungsmitteln, und sie haben darüber hinaus noch den großen Nachteil, daß sich der pH-Wert der Paste durch die Anwesenheit freier, also nicht abgesättigter SO_3H - oder COOH -Gruppen im stark sauren Bereich bewegt. Durch die Säurewirkung werden die Minenröhrchen unvermeidlich korrodiert, so daß die Beständigkeit der Paste stark abnimmt.

Die Umsetzung von basischen Farbstoffen mit den substantiven, sauren Textilfarbstoffen führt zu Abwandlungsprodukten, die den vorstehend erörterten Anforderungen in hervorragender Weise entsprechen. Sie besitzen eine ungewöhnlich hohe Löslichkeit in für Kugelschreiber-Farbpasten geeigneten Lösungsmitteln, sind in Spiritus weitgehend unlöslich und zeigen eine hervorragende Licht- und Chemikalien-echtheit.

Neben den geschilderten Vorteilen, die sich aus der großen Auswahl der substantiven Farbstoffe als Umsetzungspartner für die Herstellung der Abwandlungsprodukte von Farbbasen ergeben, haben sich zusätzlich auch auf dem Gebiet der technischen Herstellung dieser Abwandlungsprodukte äußerst günstige Verhältnisse gezeigt. Für die bereits bekannte Umsetzung der Farbbasen mit nicht substantiven Farbsäuren ist der Einsatz der Reaktionspartner entweder unmittelbar oder auch jeweils in Form ihrer wasserlöslichen Salze bereits beschrieben worden. Hierbei ist angegeben worden, daß die Pro-

dukte in harziger Form ausfallen, die nach Entfernung der überstehenden Lösungsmittel und Abkühlung erstarren und aus den Reaktionsgefäßen herausgekratzt werden müssen. Teilweise ist hiernach ein Vermahlen und Sieben beschrieben. Es ist nun von besonderem Vorteil, daß bei der Umsetzung mit substantiven Farbstoffen, bei der die Reaktionspartner jeweils in Form ihrer wasserlöslichen Salze in wäßriger Lösung zum Einsatz gelangen, die Umsetzungsprodukte in pulverförmig kristalliner Form ausfallen und daher keiner mechanischen Bearbeitung bedürfen. Auf diese Weise wird vermieden, daß vom Mahlvorgang herrührende Metallteilchen od. dgl. in die Farbstoffprodukte gelangen. Schon kleinste feste Verunreinigungen in der Größenordnung von unter 5 Mikron lassen Kugelschreiber-Farbpasten unbrauchbar werden, da von diesen die Spielräume zwischen der Kugel und den Kugelbettelementen, insbesondere dem Bördelrand verlegt werden.

Zu den im wäßrigen Reaktionsmedium gelöst bleibenden Reaktionspartnern gehören einerseits die salzbindenden Ionen, die für die Herstellung der Farbbasensalze und der Salze der substantiven Farbstoffe verwendet wurden, es gehören jedoch auch diejenigen Ausgangssalze dazu, die im Überschuß verwendet wurden. Es ist jedoch unerwünscht, daß derartige Überschüsse verbleiben, da sie die Ausbeute nicht erhöhen und ungenutzt verlorengelassen, die Reinigung erschweren und die Abwässer verunreinigen. Außerdem bergen sie die Gefahr des späteren Auskristallisierens und Unbrauchbarmachens der Kugelschreiber-Farbpasten, falls Spuren davon im Reaktionsprodukt verbleiben. Die Einstellung eines exakt äquivalenten Verhältnisses wird jedoch sehr dadurch erleichtert, daß beide Ausgangspartner Farbstoffe darstellen. Die Erreichung des Neutralisationspunktes kann also leicht kontrolliert und eingehalten werden, indem man darauf achtet, daß die wäßrige Lösung nach der Ausfällung farblos ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren haben sich die nachfolgend aufgeführten substantiven Farbstoffklassen als sehr geeignet erwiesen:

I. Indulin- und Nigrosinfarbstoffe mit reaktionsfähigen SO_3H -Gruppen, wie z. B.:

- C. I. Acid Black (Colour-Index Nr. 50 420)
- C. I. Acid Blue 20 (Colour-Index Nr. 50 405)

II. Monoazo-, Disazo- und Trisazo-Farbstoffe mit 1 bis 4 reaktionsfähigen SO_3H - und/oder COOH -Gruppen, wie z. B.:

- C. I. Direct Blue 1 (Colour-Index Nr. 24 410)
- C. I. Direct Blue 84 (Colour-Index Nr. 23 160)
- C. I. Direct Blue 3 (Colour-Index Nr. 23 705)
- C. I. Direct Orange 29 (Colour-Index Nr. 29 155)
- C. I. Direct Orange 26 (Colour-Index Nr. 29 150)
- C. I. Direct Orange 34, 39 (Colour-Index Nr. 40 215)
- C. I. Direct Brown 101 (Colour-Index Nr. 31 740)

III. Chromier- und Beizenfarbstoffe (vgl. Winacker — Weingärtner: Chem. Technologie, S. 221 und 222) mit 1 bis 4 reaktionsfähigen SO_3H -Gruppen, die sowohl metallfrei als auch als Metallkomplex verwendet werden können:

a) Farbstoffe der verschiedensten Farbstoffklassen, die folgende Gruppierungen in ortho- oder in peri-Stellung enthalten:

1. 2 Hydroxylgruppen.
2. 1 Hydroxylgruppe und 1 COOH-Gruppe.
3. 2 COOH-Gruppen.

b) Azofarbstoffe, die in ortho- oder peri-Stellung zur Azogruppe in einem oder in beiden aromatischen Kernen eine Hydroxyl- oder Carboxylgruppe oder in dem einen Kern eine Hydroxyl- bzw. Carboxylgruppe und in dem anderen Kern des Azofarbstoffes eine Aminogruppe enthalten, z. B. o,o'-Dioxy-, o-Oxy-o'-carboxy-, o-Amino-o'-oxy-, o-Amino-o'-carboxy- und o,o'-Dicarboxy-Azofarbstoffe.

Ihrer Konstitution nach gehören die Chromier- und Beizenfarbstoffe den nachfolgenden Farbstoffklassen an:

1. Azofarbstoffe.
2. Triarylmethanfarbstoffe.
3. Anthrachinonfarbstoffe.
4. Oxazinfarbstoffe.
5. Chinonfarbstoffe.

IV. Saure Triphenylmethanfarbstoffe mit 1 bis 3 reaktionsfähigen SO₃H-Gruppen, wie z. B.:

- | | |
|---------------------|---------------------------|
| C. I. Acid Blue 110 | (Colour-Index Nr. 42 750) |
| C. I. Acid Blue 48 | (Colour-Index Nr. 42 770) |
| C. I. Acid Blue 22 | (Colour-Index Nr. 42 755) |

Die unter I bis IV fallenden sauren, substantiven Farbstoffe stellen die bevorzugt brauchbaren Partner für die Umsetzung mit den Farbbasen dar.

Als Vertreter der brauchbaren Farbbasen seien die folgenden aufgeführt:

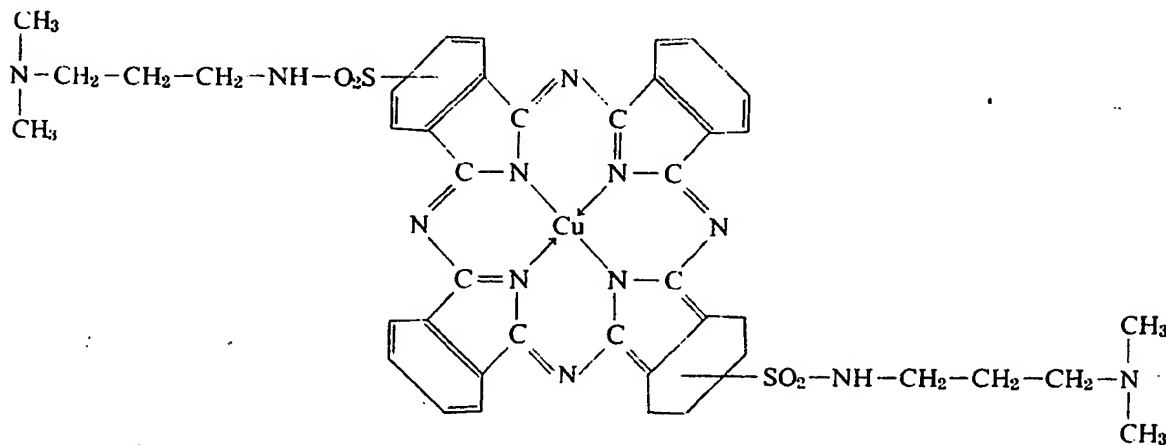
A. Triphenylmethanfarbbasen, wie z. B.:

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| C. I. Solvent Blue 2 | (Colour-Index Nr. 42 563 B) |
| C. I. Solvent Blue 4 | (Colour-Index Nr. 44 045 B) |
| C. I. Solvent Blue 5 | (Colour-Index Nr. 42 595 B) |
| C. I. Solvent Red 49 | (Colour-Index Nr. 45 170 B) |
| C. I. Solvent Violett 9 | (Colour-Index Nr. 42 555 B) |
| C. I. Solvent Violett 8 | (Colour-Index Nr. 42 535 B) |
| C. I. Solvent Brown 12 | (Colour-Index Nr. 21 010 B) |
| C. I. Solvent Green 1 | (Colour-Index Nr. 42 000 B) |

B. Basische Farbstoffe, wie z. B.:

- | | |
|----------------------|---------------------------|
| C. I. Basic Blue 1 | (Colour-Index Nr. 42 025) |
| C. I. Basic Blue 5 | (Colour-Index Nr. 42 140) |
| C. I. Basic Violet 4 | (Colour-Index Nr. 42 600) |
| C. I. Basic Blue 18 | (Colour-Index Nr. 42 705) |
| C. I. Basic Blue 11 | (Colour-Index Nr. 44 040) |

C. Kupferphthalocyaninbasen, wie z. B. folgender Strukturformel:



Die Durchführung der Umsetzung erfolgt zweckmäßig wie folgt:

Herstellung der Lösung I

7.5 Teile einer Farbbase werden durch Zugabe der entsprechenden äquivalenten Menge einer Säure, meistens Essigsäure oder Salzsäure, in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und filtriert.

Herstellung der Lösung II

10 Teile einer substantiven Farbstoffsäure werden durch Zugabe der entsprechenden äquivalenten Menge einer Base, meistens Natronlauge, in 100 Teilen heißem Wasser gelöst und filtriert.

Die filtrierte Lösung II wird unter Rühren langsam in Lösung I eingeleitet, bis gerade eine farblose Mutterlauge entsteht. Die über dem entstandenen

wasserunlöslichen Fällungsprodukt befindliche wäßrige Lösung kann je nach Art des verwendeten substantiven Farbstoffes und der Farbbase erwärmt oder zum Sieden erhitzt und nach etwa 10 Minuten durch Filtration oder Zentrifugieren vom Fällungsprodukt abgetrennt werden. Da die beiden Lösungen I und II vor der Fällung filtriert werden, kann keine wasserunlösliche Verunreinigung darin enthalten sein. Bei der Umsetzung entstehen je nach Art der eingesetzten Säure und Base wasserlösliche Salze, meistens Kochsalz oder Natriumacetat, die sich gut und ohne Schwierigkeiten aus dem Fällungsprodukt auswaschen lassen, so daß ein absolut reiner Farbstoff gewonnen wird. Nach dem Filtrieren kann der Farbstoff bei Temperaturen bis zu 100°C getrocknet werden. Zur näheren Erläuterung seien einige Beispiele der Herstellung einzelner

Farbstoffe aufgeführt, die im Rahmen der allgemeinen Beschreibung abgewandelt und durch andere Vertreter ergänzt werden können.

Beispiel 1

Lösung I

9 g des basischen Farbstoffes »C. I. Basic Red 1« werden in 100 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Lösung II

6,5 g Farbstoff »C. I. Direct Orange 26« werden in 200 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Beide Lösungen werden bei einer Temperatur von 60 °C so zusammengegeben, daß man die Lösung II in die Lösung I langsam einlaufen läßt, bis die Mutterlauge gerade farblos wird. Es wird dann bis auf 95 °C erwärmt, anschließend das wasserunlösliche Fällungsprodukt von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Man erhält einen für rote Kugelschreiber-Farbpaste geeigneten Farbstoff von hervorragender Lichtechtheit, der sich nach Aufbringen auf Papier weder durch Spiritus noch durch Aceton auswaschen läßt.

Beispiel 2

Lösung I

7,5 g des basischen Farbstoffes »C. I. Basic Violet 3« werden in 80 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Lösung II

11,5 g Natriumsalz des sauren Nigrosinfarbstoffes »C. I. Acid Black 2« werden in 150 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Beide Lösungen werden bei 80 °C in der Weise zusammengegeben, daß man die Lösung II langsam in die Lösung I einlaufen läßt. Anschließend wird wie nach Beispiel 1 verfahren.

Man erhält einen für bläulichschwarze Kugelschreiber-Farbpaste geeigneten Farbstoff von hervorragender Lichtechtheit, der sich weder durch Spiritus noch durch Aceton vom Papier abwaschen läßt.

Beispiel 3

Lösung I

10,5 g des basischen Farbstoffes »C. I. Basic Blue 7« werden in 180 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Lösung II

8 g des Disazofarbstoffes »Mordant Dye (Colour Index Nr. 23 100)« werden in 200 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert.

Beide Lösungen werden bei 70 °C so zusammengegeben, daß Lösung II langsam in die Lösung I einläuft. Danach verfährt man wie bei Beispiel 1.

Man erhält einen für dunkelmarineblaue Kugelschreiber-Farbpaste geeigneten Farbstoff von hervorragender Lichtechtheit, der sich weder durch Spiritus noch durch Aceton vom Papier abwaschen läßt.

Beispiel 4

Lösung I

9 g der Kupferphthalocyaninbase der unter 5 IV:C angegebenen Strukturformel werden in 200 ml 1/10-normaler Salzsäure gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Lösung II

10 6,7 g der Triphenylmethanfarbstoffsäure »C. I. Acid Blue 48« werden in 200 ml 1/10-normaler Natronlauge gelöst, zum Sieden erhitzt und anschließend filtriert.

Beide Lösungen werden bei 95 °C so zusammen- 15 gegeben, daß die Lösung II langsam in die Lösung I einläuft. Danach verfährt man wie bei Beispiel 1.

Man erhält einen für blaue Kugelschreiber-Farbpaste geeigneten Farbstoff von hervorragender Lichtechtheit, der sich weder durch Spiritus noch durch 20 Aceton vom Papier abwaschen läßt.

Beispiel 5

Lösung I

25 10,0 g des basischen Triphenylmethanfarbstoffes »C. I. Basic Blue 8« werden in 250 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Lösung II

30 8,7 g Natriumsalz der Trisazofarbstoffsäure »C. I. Direct Brown 110« werden in 200 ml heißem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und filtriert.

Beide Lösungen werden bei 40 °C so zusammen- gegeben, daß die Lösung II langsam in die Lösung I 35 einläuft. Danach verfährt man wie bei Beispiel 1.

Man erhält einen für bräunlichschwarze Kugelschreiber-Farbpaste geeigneten Farbstoff von hervorragender Lichtechtheit, der sich weder durch Spiritus noch durch Aceton vom Papier abwaschen 40 läßt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, die sich als Grundstoff für Kugelschreiber-Farbpasten eignen, durch Umsetzung von Farbbasen mit Farbstoffsäuren, zu wasserschwerlöslichen Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffsäuren substantive Farbstoffe verwendet werden, die mindestens eine Sulfo- 50 säure- und/oder Carboxylgruppe enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in wäßriger Lösung durchgeführt und dazu die Farbbase in Form eines wasserlöslichen Salzes mit einem geeigneten Säurerest und die Farbstoffsäure in Form eines wasserlöslichen Salzes mit einem geeigneten Basenrest eingesetzt wird, wobei Basenrest und Säurerest so ausgewählt werden, daß diese beiden Reste ihrerseits miteinander wasserleichtlösliche Salze bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbbasen und die Farbstoffsäuren in genau äquivalenter Menge eingesetzt werden, wobei die Erreichung des Neutralisationspunktes dadurch bestimmt wird, daß die Abwesenheit von überschüssigen reaktionsfähigen Farbstoffen durch Prüfung der Farblosigkeit der Mutterlauge festgestellt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Farbbasen mit mehreren basischen Gruppen verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffsäuren mit mehreren SO_3H -Gruppen verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Farbstoffsäuren mit mindestens einer COOH -Gruppe verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere verschiedene Farbbasen mit einer als Zentralmolekül gewählten mehrbasischen Farbstoffsäureverbin-

dung aufeinanderfolgend zur Umsetzung gebracht werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere verschiedene Farbsäuren mit einer als Zentralmolekül gewählten mehrsaurigen Farbbase aufeinanderfolgend zur Umsetzung gebracht werden.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Britische Patentschrift Nr. 902 110;
USA.-Patentschriften Nr. 2 950 285, 2 950 286, 2 966 418.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)